

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-325195

(43)Date of publication of application : 10.12.1996

(51)Int.Cl.

C07C 61/00

C01B 31/02

C04B 41/88

C07C205/05

C07C303/04

(21)Application number : 07-170098

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 31.05.1995

(72)Inventor : HIURA HIDEFUMI

(54) METAL-COATED CARBON NANOTUBE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce carbon nanotube whose surface is coated with a metal.

CONSTITUTION: An ion containing a metal is deposited as a metal or a metal salt utilizing a chemical reaction such as an ion exchange reaction, an oxygenphilic reaction or a reduction reaction under mild conditions in a liquid phase to coat a nanotube with a metal. The nanotube coated with the metal is considered to be applied to an electronic device as a pseudomonodimensional electric conductor and a nanotube coated with a ferromagnetic metal can be utilized as a magnetic material having high performance. The nanotube can be utilized also as a solid catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.05.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

09.12.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2953996

[Date of registration]

16.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

10-00546

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

08.01.1998

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-325195

(43) 公開日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 61/00		9450-4H	C 0 7 C 61/00	
C 0 1 B 31/02	1 0 1		C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
C 0 4 B 41/88			C 0 4 B 41/88	G
C 0 7 C 205/05			C 0 7 C 205/05	
303/04		7419-4H	303/04	
審査請求 有 請求項の数 2 書面 (全 15 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-170098

(22) 出願日 平成7年(1995)5月31日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 日浦 英文

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54) 【発明の名称】 金属被覆カーボンナノチューブおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 金属で表面が被覆されていることを特徴とするカーボン・ナノチューブを製造する。

【構成】 液相中の穏和な条件下、イオン交換反応、求酸素反応、還元反応などの化学反応を利用して、金属を含むイオンを金属もしくは金属塩として析出させ、金属でナノチューブを被覆する。金属で被覆されたナノチューブは擬1次元的電気伝導体として、電子デバイスへの応用が考えられ、強磁性金属で被覆されたナノチューブは高性能な磁性材料として利用できる。また、固体触媒としても利用可能である。

図面代用写真



(2)

特開平8-325195

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属で表面が被覆されていることを特徴とするカーボンナノチューブ。

【請求項2】 液相中で酸化剤またはニトロ化剤またはスルホン化剤より選ばれた反応試薬とカーボンナノチューブとを化学反応させることにより、前記チューブ表面に官能基が導入されたカーボンナノチューブを作製する工程と、前記官能基が導入されたカーボンナノチューブを金属塩を含有する溶液と接触させ、前記官能基によりイオン交換反応または求酸素反応または還元反応を行

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 カーボンナノチューブと金属の複合材料の中間物質として、また固体触媒として利用できる金属被覆カーボンナノチューブおよびその製造方法に関するものである。化学からエレクトロニクスに渡る次世代の産業分野、特に化学、触媒、金属、電子デバイスを扱うエレクトロニクスの分野での応用が期待される。

20

【0002】

【従来の技術】 カーボンナノチューブは、厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面を丸めた円筒が1個あるいは複数個入れ子になったものであり、外径がnmオーダーの極めて微小な物質である。カーボンナノチューブは、炭素棒を電極としたアーク放電により得られ、その大量合成法は特開平6-280116号公報、特開平6-157016号公報により知られている。また、高収率精製法も開発（特願平6-153192号出願明細書）され、グラムオーダー以上の比較的純粋なカーボンナノチューブの利用が可能となっている。カーボンナノチューブは、理論上特異な電気的物性を持つこと、また、微小で表面積が大きい、アスペクト比（長さ／直径比）が大きい、中空であるといった独特の形状を有すること、さらに形状に由来する特殊な表面の性質を持つことから、新しい炭素材料として産業上への適用が期待されている。しかしながら、ナノチューブの表面を他物質で覆う簡単な方法は知られておらず、特に、金属でナノチューブ被覆する技術の報告はない。

30

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 金属でナノチューブを被覆する方法として、溶融した金属でナノチューブを濡らして、被覆する方法が容易に類推される。しかしながら、溶融金属は高い表面張力を持つため、ナノチューブを濡らすことができず、大きな粒となって弾かれてしまうことが、論文（サイエンス（Science）、Vol. 265、1850-1852、（1994年））から明らかになっている。また、一般に金属は高融点であるため、溶融金属とナノチューブを接触させると化学反応が起こり、ナノチューブの構造を破壊してしまう可能

50

性が高い。さらに、被覆された金属以外の余分な金属を取り除くのが困難である。このように、金属を直接利用する方法には幾つかの欠点がある。

【0004】 本発明の目的は、このような欠点を回避するため、金属自体をそのまま利用するのではなく、液相中、穏和な条件下で製造された金属で被覆されたカーボンナノチューブとその製法を提供することである。別の面から見ると、非常に微細で、細長いという特異な形状を持つナノチューブを鋳型とした金属ナノワイヤー（量子細線）を作ることである。本発明により、固体触媒機能を有するカーボンナノチューブや、カーボンナノチューブと金属の複合材料の中間物質として利用できるカーボンナノチューブが得られる。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明の第1の発明は、金属で表面が被覆されていることを特徴とするカーボンナノチューブである。第2の発明は、液相中で酸化剤またはニトロ化剤またはスルホン化剤より選ばれた反応試薬とカーボンナノチューブとを化学反応させることにより、前記チューブ表面に官能基が導入されたカーボンナノチューブを作製する工程と、官能基が導入されたカーボンナノチューブを金属塩を含有する溶液と接触させ、前記官能基によりイオン交換反応または求酸素反応または還元反応を行わせる工程からなることを特徴とする金属被覆カーボンナノチューブの製造方法である。

【0006】 本発明は、液相中の穏和な条件下、イオン交換反応、求酸素反応、還元反応などの化学反応を利用して、金属を含むイオンを金属もしくは金属塩として析出させ、金属でナノチューブを被覆することを特徴としている。被覆する金属としては、ウラン（U）に代表されるアクチノイド、イットリウム（Y）に代表されるランタノイド、ルテニウム（Ru）や銀（Ag）に代表される遷移金属、錫（Sn）に代表される典型元素金属である。

【0007】

【作用】 カーボンナノチューブは、その直径が数～十数nm、長さが数μmという、極微のグラファイトの針状結晶であり、また、アスペクト比が数百から数千という、擬1次元構造を持つ新しい炭素材料として知られている。その特異的な構造から、触媒、構造強化剤など様々な用途が考案されている。また、ナノチューブはその直径と螺旋度に依存して半導体から金属に変化するという特異な電気的物性を持つため、電子デバイスとしての利用も検討されている。ナノチューブを利用するにあたって、ナノチューブの表面の性質は重要な意味を持つ。とりわけ、ナノチューブ表面を様々な反応の場として用いる場合、表面の化学状態は反応に直接影響を与える。

【0008】 カーボンナノチューブの表面を覆うグラフ

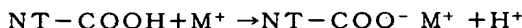
(3)

特開平8-325195

3

4

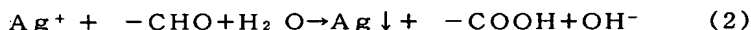
アイト面を化学修飾し、基本的な官能基を導入したカーボンナノチューブの製造方法が、特願平6-153192号出願明細書で報告されている。これは、液層中で酸化剤またはニトロ化剤またはスルホン化剤より選ばれた反応試薬とカーボンナノチューブとを化学反応させ、カーボンナノチューブを酸化処理することにより、チューブ表面にニトロ基 ($-\text{NO}_2$)、スルホン基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、カルボキシル基 ($-\text{COOH}$)、カルボニル基 ($>\text{C}=\text{O}$)、エーテル基 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)、フェノール性水酸基 ($-\text{OH}$) などの種々の官能基を導入したものである。反応試薬としては、例えば、硫酸、硝酸、硫酸-硝酸混合溶液、過マンガン酸カリウム希硫酸溶液などが用いられる。これらの表面官能基は、ナノチューブを*



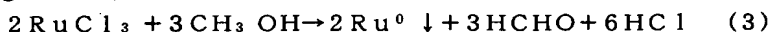
(1)

例えば、酢酸ウラニル ($\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$) をナノチューブに作用させると、プロトン (H^+) はウラニルイオン (UO_2^{2+}) に置き替わり、ナノチューブ表面にウラニルイオン (UO_2^{2+}) が固定される。次に、加熱や電子線照射によりウラニルイオン (UO_2^{2+}) 中の酸素を取り除くと、金属ウラン (U) がナノチューブ表面に析出し、結果として、ナノチューブは金属ウランで被覆される。この反応は酸化反応などの化学処理をしていないナノチューブでは起こらない。この事実は、イオン交換反応に対して、ナノチューブの表面官能基の存在が必要条件であることを示している。ナノチューブの表面官能基であるカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) のイオン交換は様々な陽イオンに対して行うことができるため、陽イオン交換された様々なナノチューブを得ることができる。

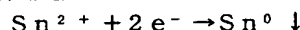
【0011】ランタノイド (Ln) でナノチューブを被覆



上記反応を起こす前に、ナノチューブをホルムアルデヒド水溶液 (HCHO) で前処理することにより、ナノチューブをより多くの銀 (Ag) で被覆することができる。前処理による析出銀の増大効果は、ナノチューブ表面に吸着したホルムアルデヒド (HCHO) が、さらに銀イオン (Ag^+) を銀 (Ag) に還元するためと考えられる。一方、酸化処理していない、すなわち、ナノチューブの表面に官能基が存在しないナノチューブに対して、銀イオン (Ag^+) の還元反応およびホルムアル



【0015】ここで、ルテニウムイオン (Ru^{3+}) はメタノール (CH_3OH) により還元され、金属ルテニウム (Ru^0) として析出する。ただし、この反応による被覆は、ナノチューブに表面官能基が存在する場合に起こるが、表面官能基がない場合には起こらない。従って、ナノチューブの表面官能基 (例えば、水酸基: $-\text{OH}$)



ここで、スズイオン (Sn^{2+}) はナノチューブの表面官能基により還元され、金属スズとして析出し、これが

*液体に対して濡れ易くする働きがあり、ナノチューブの懸濁水溶液を酸性にする。本発明では、液相中で、これらナノチューブの表面官能基と金属を含むイオンとのイオン交換反応、求酸素反応、還元反応などの化学反応を行うことにより、カーボンナノチューブを金属で被覆する。

【0009】イオン交換反応を利用するカーボンナノチューブの被覆例について述べる。まず、ナノチューブの表面官能基のカルボキシル基 ($\text{NT}-\text{COOH}$) のプロトン (H^+) を他の金属を含むイオン (M^+) で置換する。

【0010】

※覆する場合は、シクロペンタジエニルランタノイド ($\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) とナノチューブ表面に存在するすべての表面官能基の反応を用いる。トリシクロペンタジエニルイットリウム ($\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$) の場合、表面官能基に対して求酸素的反応 (oxophilic) を行い、分解してイットリウム (Y) を放出し、ナノチューブを被覆する。同様の反応を表面官能基が存在しないナノチューブに対して行っても金属による被覆は見られない。この反応の場合も、イオン交換反応同様、ナノチューブの表面官能基が必要である。

【0012】遷移金属でナノチューブを被覆する場合は、ナノチューブの表面官能基の1つであるアルデヒド基 ($-\text{CHO}$) による金属イオンから0価の金属への還元反応を利用する。例えば、銀 (Ag) の場合は下記の反応式 (2) で表される。

【0013】

★ルデヒド水溶液 (HCHO) による前処理の反応を行っても、銀によるナノチューブの被覆は見られない。このことは、ナノチューブの表面官能基が銀イオン (Ag^+) から銀 (Ag) への還元反応に不可欠であり、表面官能基が銀析出の核形成の活性点として働くことを示している。

【0014】白金族元素のルテニウム (Ru) の場合、以下の反応式 (3) で表される酸化還元反応を用いる。

☆H) によって、直接、ルテニウムイオン (Ru^{3+}) が還元されたか、表面官能基が金属粒子の核形成の活性点になり、メタノールによって還元された金属ルテニウム (Ru^0) が析出した可能性が高い。

【0016】スズ (Sn) に代表される典型元素の場合、以下の反応式 (4) で表される還元反応を用いる。

(4)

ナノチューブを被覆する。この反応は表面官能基がないナノチューブでは起こらないことから、スズ (Sn) に

5

よる被覆に表面官能基が不可欠である。

【0017】

【実施例】本発明の一実施例を以下に示す。得られたカーボンナノチューブのサンプルの被覆状態を調べるため、TEM（透過型電子顕微鏡）により観察を行った。また、ナノチューブ被覆物の元素を同定するために、EDX（エネルギー分散X線マイクロ分析）スペクトルを測定した。

【0018】（実施例1）ウラン（U）によるカーボンナノチューブの被覆

まず、炭素アーク放電法（特開平6-280116号公報、特開平6-157016号公報）で合成されたカーボンナノチューブを、特願平6-153192号出願明細書に記載のように、硫酸、硝酸、硫酸-硝酸混合溶液、過マンガン酸カリウム希硫酸溶液等の試薬と反応させて、酸化処理することにより、カーボンナノチューブ表面に例えばカルボキシル基（-COOH）のような官能基を導入したカーボンナノチューブを、原料カーボンナノチューブとして用意した。

【0019】この原料ナノチューブを1mol/l程度の濃度の酢酸ウラニル（ $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ）の水溶液に浸す。超音波分散させ、大部分の反応したナノチューブが沈殿したら、ガラスフィルターで濾過後、真空下、乾燥する。金属ウラン（U）をナノチューブに折出させるためには、上記で得られたサンプルに対して、加熱もしくは電子線の照射を行う。

【0020】本実施例（ウラン（U）によるナノチューブの被覆）で得られたサンプルのTEM写真を図1に示す。比較のため、酸化処理などの化学処理をしていないナノチューブ、すなわち、表面官能基がないナノチューブに対して、実施例1と同様の処理を施したサンプルのTEM写真を図2に示す。図3はEDXスペクトルを表し、（a）が図1に対応するナノチューブのスペクトル、（b）が図2に対応するナノチューブに対するスペクトルである。図1のTEM写真ではナノチューブの表面に被覆が見られるのに対して、図2のTEM写真では被覆は見られない。図3のEDXスペクトルから明らかに、図1のナノチューブの被覆物は、ウラン

（U）（エネルギー値：約3.3keV）を含む。以上の結果から、酸化処理されたナノチューブに対して実施例2で示される処理を行った場合、表面官能基のカルボキシル基（-COOH）のプロトン（ H^+ ）とウラニルイオン（ UO_2^{2+} ）のイオン交換反応が起こり、ナノチューブが被覆されていることが確認された。また、図1のナノチューブの観察を続けると、表面上の皮膜が数多くの液滴に変化する様子が観察される。液滴生成は、電子線照射により、ナノチューブ表面にイオン交換で生成した $-\text{COO}^- \text{UO}_2^{2+}$ 中のウラン（U）が金属として析出溶解したためであり、結果としてナノチューブはウラン（U）で被覆されることが確認された。また、

(4)

特開平8-325195

6

他のアクチノイドも同様な方法でナノチューブに被覆が可能である。

【0021】（実施例2）イットリウム（Y）によるナノチューブの被覆

実施例1と同様の原料ナノチューブとシクロペンタジエニルランタノイド（ $\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ ）を乾燥トルエン中に分散させる。水分、酸素の影響を除外するため、操作はすべて、不活性気体で置換されたグローブボックスの中で行う。反応したナノチューブを溶液から分離し、新しく用意した乾燥トルエンで洗い、乾燥させる。

【0022】実施例2（イットリウム（Y）によるナノチューブの被覆）で得られたナノチューブのTEM写真を図4に示す。比較のため、酸化処理などの化学処理をしていないナノチューブ、すなわち、表面官能基がないナノチューブに対して、実施例2と同様の処理を施したサンプルのTEM写真を図5に示す。図4のTEM写真ではナノチューブの表面に被覆が見られるのに対して、図5のTEM写真では被覆は見られない。また、EDXスペクトルの測定から、図4のサンプルからはY（イットリウム）が検出されるのに対して、図5のサンプルはY（イットリウム）は全く検出されなかった。以上の結果から、酸化処理されたナノチューブを用いて実施例2で示される処理を行った場合、表面官能基が関与する反応が起こり、結果としてナノチューブがY（イットリウム）で被覆されていることが確認された。なお、他のランタノイドも同様な方法で被覆可能である。

【0023】（実施例3）銀（Ag）によるナノチューブの被覆

実施例1と同様の原料ナノチューブ0.100g、硝酸銀（ AgNO_3 ）4.00gを純水10mlに超音波分散させ、懸濁液を得る。次に、この懸濁液を攪拌させながら、1.5時間穏やかに沸騰させる。反応終了後、室温まで冷却、ガラスフィルターで濾過し、フィルター上の残留物を純水で洗浄する。その後、約80℃で真空乾燥させる。なお、上述の通り、前処理として、ナノチューブをホルムアルデヒド水溶液（ HCHO ）で処理すると、還元反応が増幅され、多数のAg超微粒子でナノチューブを被覆することが可能となる。

【0024】実施例3（銀（Ag）によるナノチューブの被覆）で得られたナノチューブのTEM写真を図6に示す。比較のため、酸化処理などの化学処理をしていないナノチューブ、すなわち、表面官能基がないナノチューブに対して、実施例3と同様の処理を施したサンプルのTEM写真を図7に示す。図6では、直径5~10nm程度のAgの超微粒子がマシュマロ状にナノチューブに担持されているのに対して、図7では、ナノチューブが全く被覆されていない。EDXスペクトルの測定結果から、被覆物は銀（Ag）と同定された。以上の結果から、銀（Ag）によるナノチューブの被覆が確認された。なお、ホルムアルデヒド（ HCHO ）で金属イオン

(5)

特開平8-325195

7

8

から還元可能な金属、例えば、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、水銀 (Hg)、金 (Au)、白金 (Pt) (以上遷移元素に属する金属)、ビスマス (Bi) (典型元素に属する金属) なども、実施例3と同様な処理を用いることにより、ナノチューブに被覆可能である。

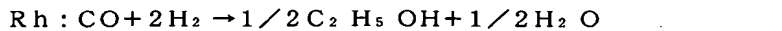
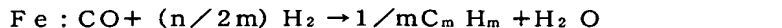
【0025】(実施例4) ルテニウム (Ru) によるナノチューブの被覆

実施例1と同様の原料ナノチューブ0.100g、塩化ルテニウム ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 0.500gを50mlのメタノールに超音波分散させた懸濁液を用意する。次に、この懸濁液を攪拌下、110℃で1時間還流する。反応終了後、室温まで冷却し、ガラスフィルターで濾過を行い、メタノール、次いで純水で洗浄する。フィルター上の残留物である金属で被覆されたナノチューブを真空中、80℃で乾燥する。乾燥重量は0.140gで、使用した全ルテニウムの約10%がナノチューブに被覆する。

【0026】実施例4 (ルテニウム (Ru) によるナノチューブの被覆) で得られたナノチューブのTEM写真を図8に示す。比較のため、酸化処理などの化学処理をしていないナノチューブ、すなわち、表面官能基がないナノチューブに対して、実施例4と同様の処理を施したサンプルのTEM写真を図9に示す。図8のナノチューブは直径数nmの微粒子で覆われているが、図9のナノチューブは何も付着していない。EDXの結果、図8の微粒子はルテニウム (Ru) であることが同定された。従って、ルテニウム (Ru) でナノチューブを被覆することができることが確認された。実施例4と同様な方法で、ルテニウム (Ru) と性質が似通った白金族元素 (ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、オスニウム (Os)、イリジウム (Ir)、白金 (Pt)) もナノチューブに被覆可能である。

【0027】(実施例5) スズ (Sn) によるナノチューブの被覆

0.5mlの濃塩酸 (HCl : 36%) を25mlの純* (触媒の例)



【0032】また、金属で被覆されたナノチューブはナノワイヤー (量子細線) と見なすことができるため、電子デバイスへの応用が考えられる。金属で覆われているため擬1次元的電気伝導体として働くほか、強磁性を示

*水に加え酸性とし、それに1.00gの塩化スズ (SnCl_2) を溶解させる。実施例1と同様の原料ナノチューブ0.100gを前述の塩化スズ塩酸性水溶液に超音波分散させる。大部分の反応したナノチューブが沈澱したら、ガラスフィルターで濾過し、純水で十分洗浄後、真空中、80℃で乾燥させる。

【0028】実施例5 (スズ (Sn) によるナノチューブの被覆) で得られたナノチューブのTEM写真を図10に示す。この図から、ナノチューブ表面に直径が2nm前後の非常に細かい微粒子が多数付着していることが分かる。EDXスペクトルの測定からこの付着物はSnであることが同定された。以上から、スズ (Sn) でナノチューブを被覆することが可能であることが確認された。

【0029】以上の方法で得られる金属で被覆されたナノチューブの利用方法を述べる。まず、ナノチューブと金属の複合材料の中間物質として利用できる。金属でナノチューブを本発明の方法で覆うことにより、複合化する金属となじみ易くなり、また、ナノチューブ単体では反応が起こってしまうような金属でも、金属の被覆を施すことにより、それを防ぐことができる。さらに、本発明で得られる金属で被覆されたナノチューブに、電気化学的方法を用いることにより、別の金属をめっきすることもできる。

【0030】次に、固体触媒としての利用が挙げられる。この場合、ナノチューブ自体は触媒である金属微粒子のシンタリング (溶融) を防ぎ、高分散状態を保つ担体媒体の役割を持つ。ルテニウム (Ru) で被覆されたナノチューブは、一酸化炭素 (CO) の水素によるメタン化 (CH_4)、銀 (Ag) で被覆されたナノチューブは、エチレン (C_2H_4) の酸素によるエポキシ化 (エチレンオキシド) などの触媒として利用できる。また、他の金属をナノチューブに被覆させた場合、下記の触媒に利用例が挙げられる。

【0031】

す金属 (Fe, Co, Ni) で被覆すれば、非常に微細でしかも細長い磁性材料として用いることができる。この磁性体で覆われたナノチューブを液体に分散させれば磁性流体として利用できる。通常の磁性流体はほぼ球形

(6)

特開平8-325195

9

10

の金属微粒子が分散したものであるが、ナノチューブは非常に大きいアスペクト比を持つため、特異な磁性を示すことが期待される。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、ナノチューブの構造を破壊することなく、液相中穏和な条件下でカーボンナノチューブ表面を金属で被覆することができ、これにより固体触媒や、カーボンナノチューブと金属の複合材料の中間物質、磁性材料として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】酸化されたナノチューブに対して実施例1の処理を行った場合のTEM写真（倍率：500,000倍）をイメージ化した図。

【図2】酸化されていないナノチューブに対して実施例1の処理を行った場合のTEM写真（倍率：500,000倍）をイメージ化した図。

【図3】EDX（エネルギー分散X線マイクロ分析）スペクトル

(a) 酸化処理されたナノチューブを使用した場合

(b) 酸化処理されていないナノチューブを使用した場合

【図4】酸化されたナノチューブに対して実施例2の処理を行った場合のTEM写真（倍率：61,600倍）をイメージ化した図。

【図5】酸化されていないナノチューブに対して実施例2の処理を行った場合のTEM写真（倍率：61,600倍）をイメージ化した図。

【図6】酸化されたナノチューブに対して実施例3の処理を行った場合のTEM写真（倍率：234,000倍）をイメージ化した図。

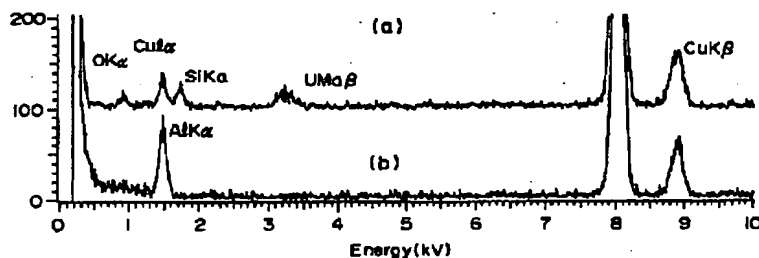
10 【図7】酸化されていないナノチューブに対して実施例3の処理を行った場合のTEM写真（倍率：234,000倍）をイメージ化した図。

【図8】酸化されたナノチューブに対して実施例4の処理を行った場合のTEM写真（倍率：234,000倍）をイメージ化した図。

【図9】酸化されていないナノチューブに対して実施例4の処理を行った場合のTEM写真（倍率：234,000倍）をイメージ化した図。

【図10】酸化されたナノチューブに対して実施例5の処理を行った場合のTEM写真（倍率：234,000倍）をイメージ化した図。

【図3】

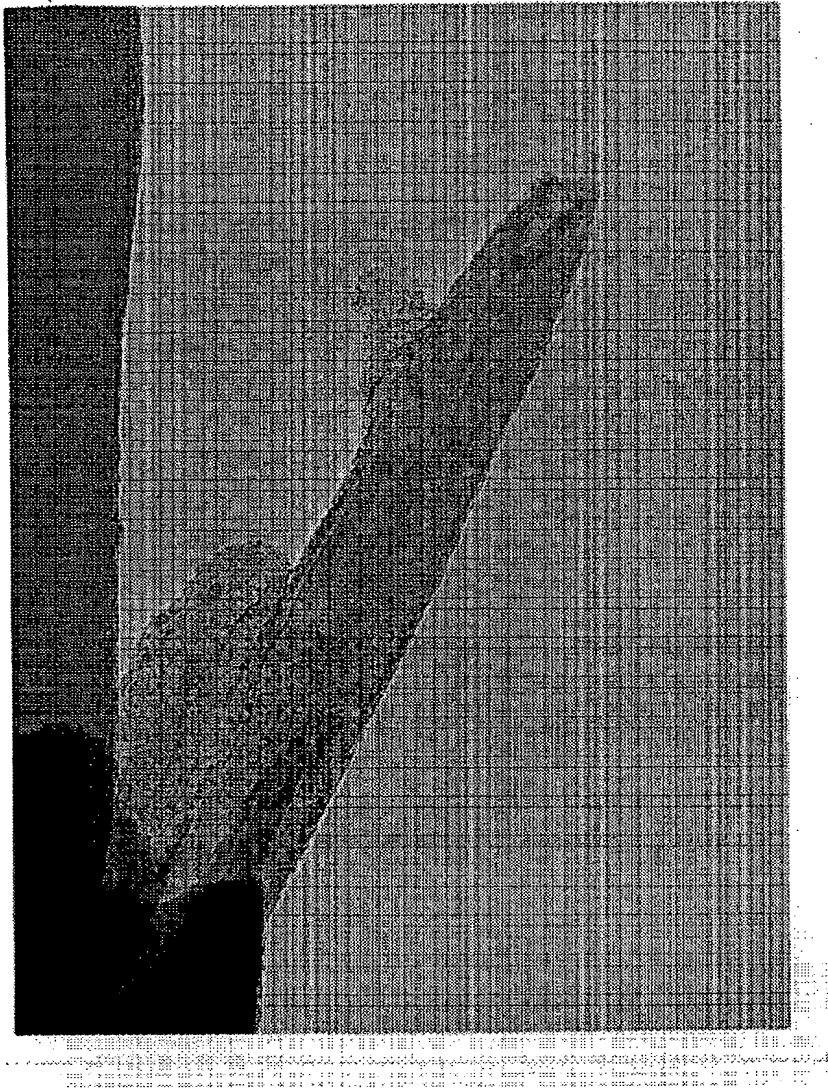


(7)

特開平8-325195

【図1】

図面代用写真

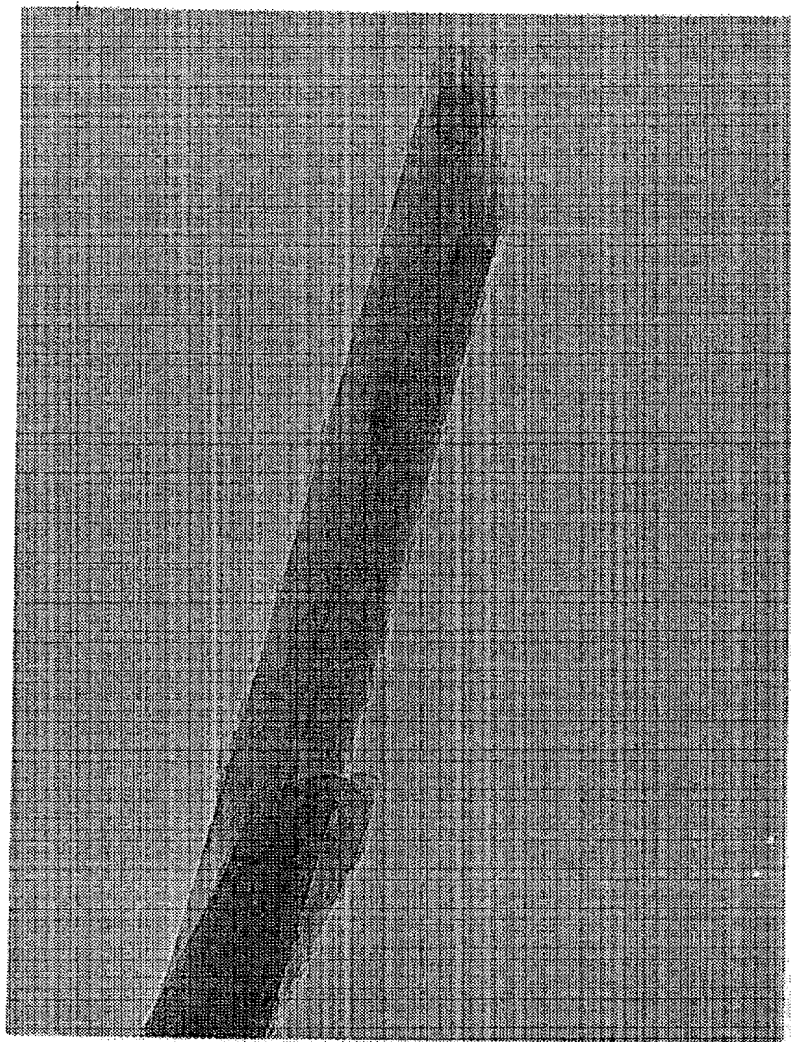


(8)

特開平8-325195

【図2】

図面代用写真

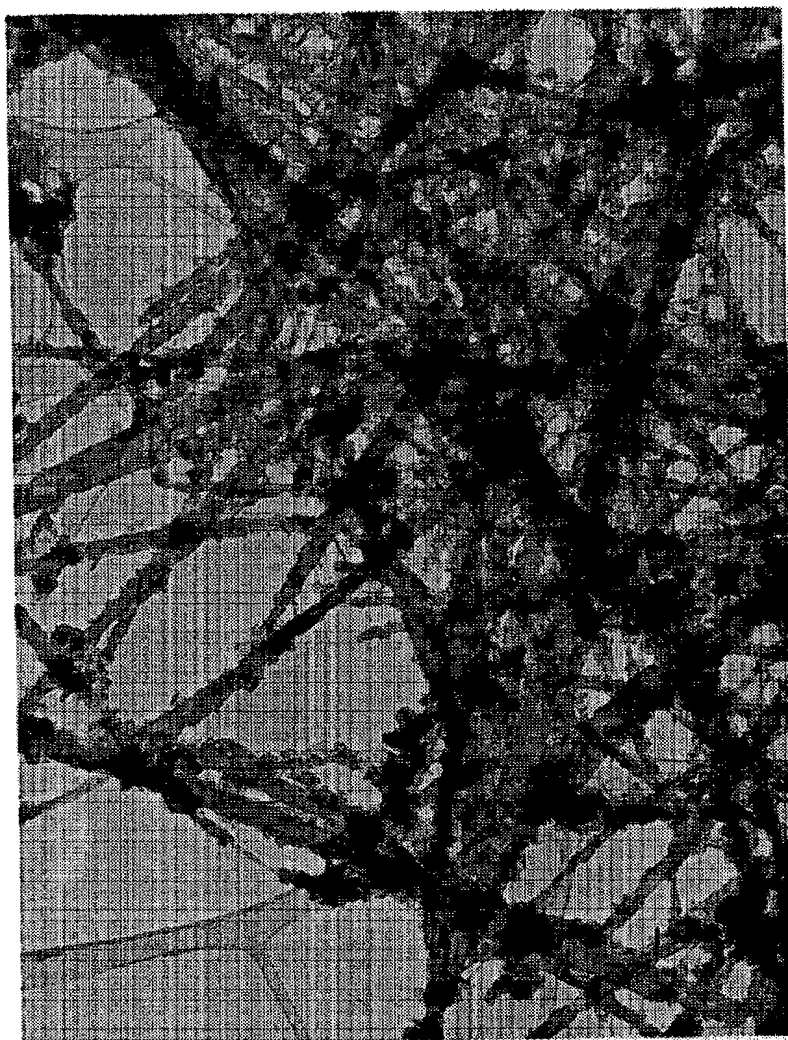


(9)

特開平8-325195

【図4】

図面代用写真



(10)

特開平8-325195

【図5】

図面代用写真

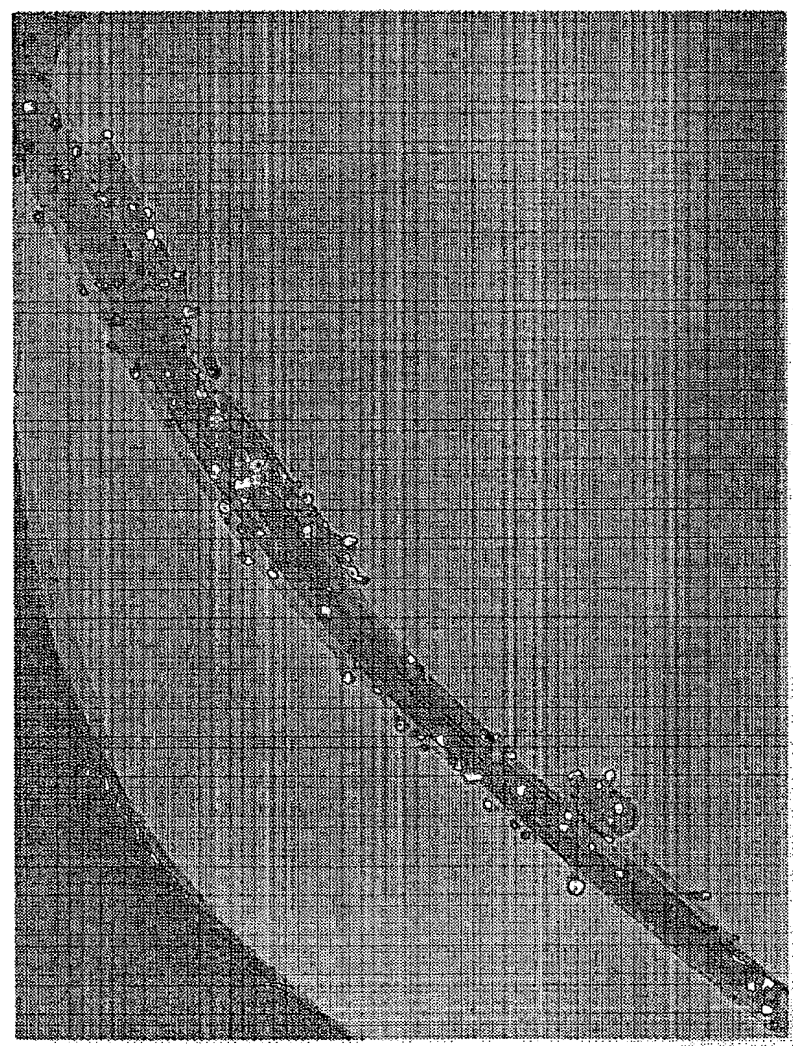


(11)

特開平8-325195

【図6】

図面代用写真



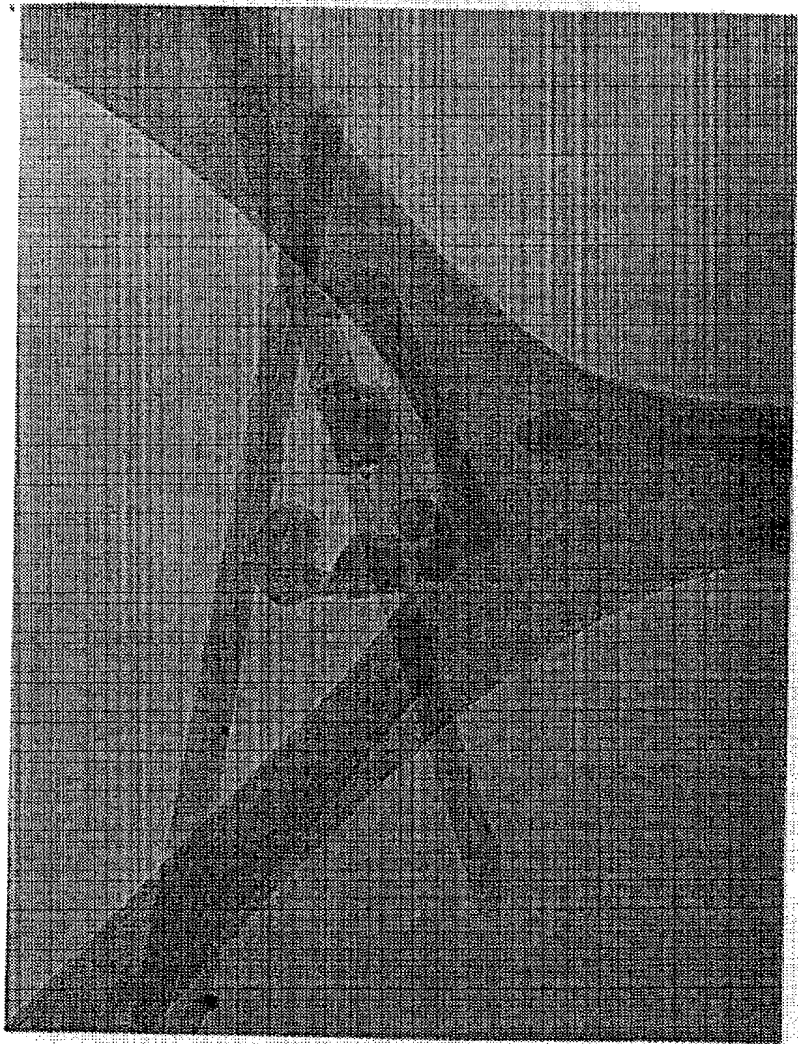
BEST AVAILABLE COPY

(12)

特開平8-325195

【図7】

図面代用写真

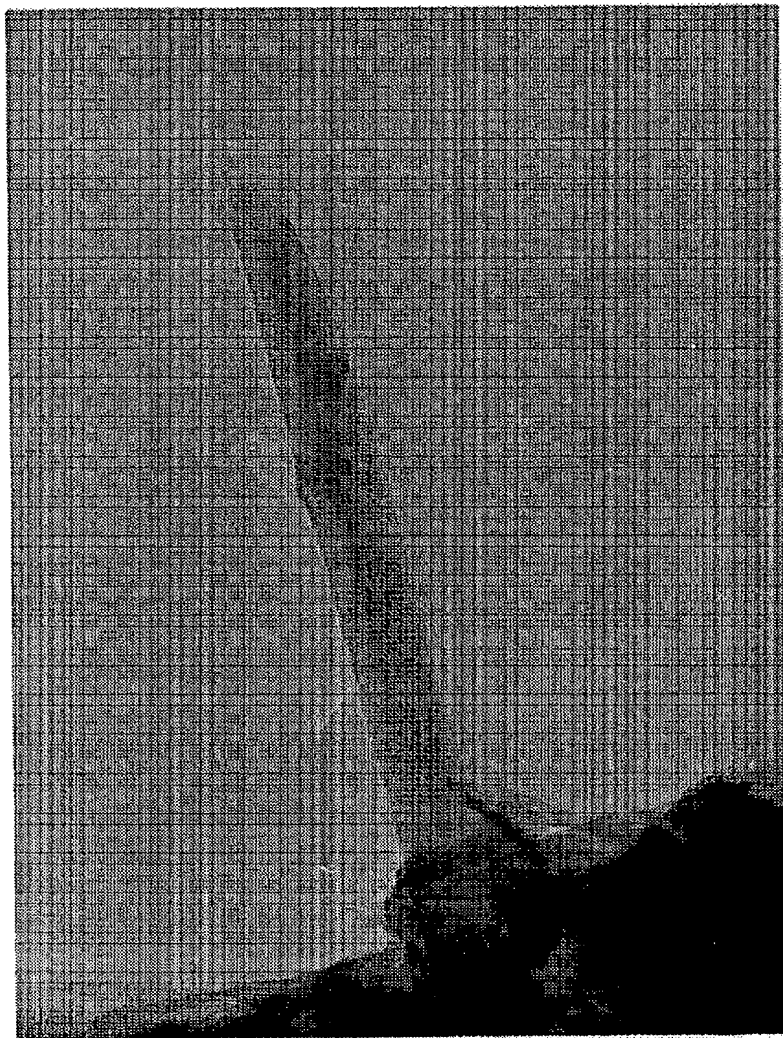


(13)

特開平8-325195

【図8】

図面代用写真



(14)

特開平8-325195

【図9】

図面代用写真

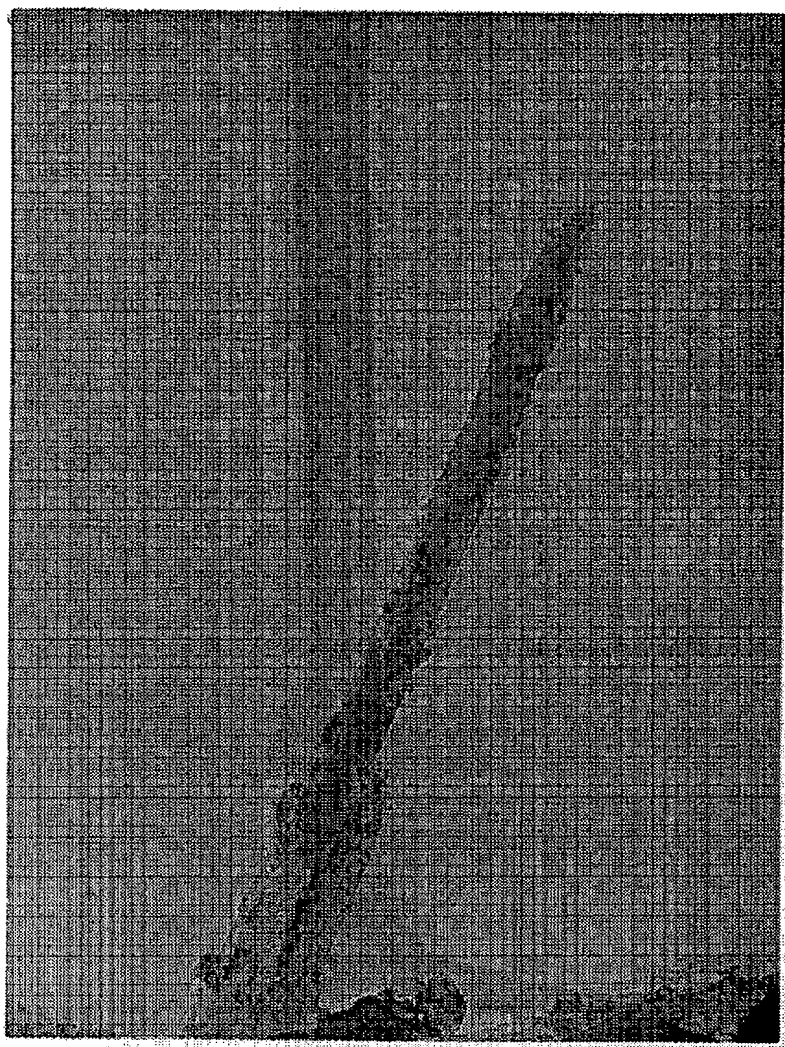


(15)

特開平8-325195

【図10】

図面代用写真



BEST AVAILABLE COPY

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.